



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 010 677 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
21.06.2000 Bulletin 2000/25

(51) Int Cl.7: **C03C 17/36, G02B 1/10**

(21) Numéro de dépôt: **99403146.6**

(22) Date de dépôt: **15.12.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **17.12.1998 DE 19858226**  
**17.12.1998 DE 19858227**  
**19.08.1999 DE 19939287**  
**19.08.1999 DE 19939288**

(71) Demandeur: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**  
**92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Le Masson, Pascal**  
**75012 Paris (FR)**

• **Maurer, Marc**  
**4800 Verviers (BE)**  
• **Hans, Alfred**  
**52159 Roetgen (DE)**  
• **Fischer, Klaus**  
**52477 Alsdorf (DE)**  
• **Billert, Ulrich**  
**52066 Aachen (DE)**

(74) Mandataire: **Renous Chan, Véronique et al**  
**Saint-Gobain Recherche,**  
**39, Quai Lucien Lefranc**  
**F-93300 Aubervilliers (FR)**

(54) **Système de couches réfléchissant la chaleur pour substrats transparents**

(57) Le système de couches réfléchissant les rayons thermiques selon l'invention comprend au moins une couche fonctionnelle à base d'argent, et présente une couche antireflet supérieure constituée d'un ou plusieurs des oxydes métalliques  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . La partie supérieure de cette couche antire-

flet inférieure est remplacée par une couche formée de  $\text{ZnO}$ . Selon une autre variante, on dispose au-dessus de l'argent une couche très fine en métal ou en sous-nitruure. Ce système de couches est particulièrement approprié au revêtement de films de polymère qui sont assemblés à des substrats de verre par l'intermédiaire de couches adhésives.

**EP 1 010 677 A1**

## Description

[0001] La présente invention concerne un système de couches réfléchissant les rayons thermiques (contrôle solaire ou bas-émissivité) pour des substrats transparents, comprenant au moins une couche fonctionnelle formée d'argent et des revêtements antireflets diélectriques, le revêtement antireflet supérieur comportant une couche d'un nitrure métallique, en particulier AlN, de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou d'un nitrure mixte d'un métal et de silicium.

[0002] On connaît du document EP-0 281 048 B1 un empilement de couches comprenant une couche fonctionnelle formée d'argent dans lequel tant la couche antireflet inférieure que la couche antireflet supérieure sont constituées d'un nitrure métallique, de préférence un nitrure d'aluminium ou un nitrure de silicium. Contrairement aux oxydes métalliques servant de couches antireflet diélectriques, les nitrures métalliques ont l'avantage de présenter une résistance mécanique et chimique particulièrement élevée. Ce système de couches connu ne présente pas de couche de protection métallique au-dessus de la couche d'argent. Des couches de protection métalliques ou obtenues par sous-oxydation sont généralement nécessaires dans le cas de couches antireflet obtenues par voie d'oxydation (pulvérisation cathodique en atmosphère oxydante). Sinon, la couche d'argent risque d'être endommagée par l'oxygène lors de la pulvérisation réactive de la couche antireflet supérieure.

[0003] Un système de couches à base d'argent comprenant des couches antireflet diélectriques en nitrure d'aluminium est également connu du document DE 39 41 046 C2. Dans ce système de couches, une couche de blocage d'une épaisseur de 2 à 20 nm formée de Zn métallique est disposée entre la couche fonctionnelle formée d'argent et la couche antireflet déposée par-dessus. Cette couche de blocage doit permettre d'éviter le risque d'un endommagement à long terme de la couche d'argent par oxydation. La couche de Zn métallique réduit toutefois la transmission lumineuse du système de couches, de sorte que ce système de couches ne peut être utilisé lorsqu'un facteur de transmission lumineuse de 75% est requis, ce qui est le cas des pare-brise de véhicules automobiles.

[0004] On connaît du document DE 41 35 701 A1 un système de couches réfléchissant les rayons thermiques comprenant une couche fonctionnelle formée d'argent et des couches antireflet diélectriques constituées d'oxydes métalliques ou de nitrures métalliques, dans lequel une couche de blocage formée de deux couches partielles est appliquée sur la couche d'argent. Cette couche de blocage est constituée d'une première couche partielle formée de Pd ou de Pt, d'une épaisseur de 0,2 à 0,5 nm, déposée directement sur la couche d'argent et d'une seconde couche partielle déposée sur la première et formée de Ti, Cr ou d'un mélange de ceux-ci ou d'un alliage comportant au moins 15% d'un de ces métaux, d'une épaisseur de 0,5 à 5 nm. Cette couche de blocage formée de deux couches doit accroître la résistance à l'humidité du système de couches. Cela requiert toutefois une chambre de dépôt supplémentaire dans l'installation de pulvérisation cathodique. En outre, étant donné que le Pd et le Pt sont des métaux très coûteux, la fabrication de ce système de couches est coûteuse.

[0005] Le document DE 19 52 0843 A1 décrit un système de couches constitué d'une suite de couches comprenant une première couche constituée d'un oxyde métallique ou d'un nitrure métallique, une deuxième couche constituée d'un sous-oxyde de Zn et/ou de Ta ou d'un mélange de ceux-ci, une couche fonctionnelle formée d'argent, une quatrième couche métallique ou de sous-oxyde métallique appliquée sur la couche d'argent et constituée d'un des métaux Ti, Cr, Nb ou d'un mélange de ceux-ci ou d'un alliage comportant un de ces métaux et une cinquième couche antireflet supérieure formée du matériau de la première couche. La couche de blocage métallique ou obtenue par voie de sous-oxydation déposée sur la couche d'argent doit garantir la résistance mécanique et chimique du système. Ce système de couches comprend également un total de cinq couches individuelles.

[0006] Les systèmes de couches comprenant une couche antireflet supérieure constituée d'un nitrure métallique, plus particulièrement de AlN ou de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , se sont distingués par leur bonne résistance à la corrosion. Il s'est pourtant avéré que leurs propriétés n'étaient pas encore satisfaisantes à tout point de vue.

[0007] L'invention a pour but de tirer profit des avantages connus d'un système de couches comprenant une couche antireflet supérieure comprenant un nitrure métallique, à savoir leur haute résistance à la corrosion et au vieillissement, et de mettre au point un système de couches comprenant cette couche de recouvrement et qui présente des propriétés encore améliorées, notamment concernant sa résistance mécanique et chimique.

[0008] Pour atteindre ce but, l'invention a mis au point deux variantes alternatives ou cumulatives.

[0009] Selon une première variante, le système de couches conforme à l'invention se caractérise par le fait que la couche antireflet supérieure comprend au moins une couche en un nitrure métallique, comme en particulier AlN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou nitrure mixte SiAl ou SiZr. Préférentiellement, la couche antireflet supérieure n'est constituée que de ce type de matériau. La couche antireflet inférieure est constituée d'un ou plusieurs des oxydes métalliques du type  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , étant entendu que sa partie supérieure, à savoir la partie contiguë à la couche d'argent, est remplacée sur une épaisseur de 5 à 15 nm par du ZnO. De préférence, l'épaisseur optique de la couche partielle en ZnO correspond à l'épaisseur optique de la partie de la couche d'oxyde métallique remplacée par la couche partielle formée de ZnO.

[0010] Dans l'ensemble du présent texte, le terme de « couche antireflet » signifie qu'elle comporte soit une seule couche, soit une superposition d'au moins deux couches. Selon cette première variante, la « couche antireflet » infé-

rieure comprend au moins deux couches superposées, celle en oxyde et celle en ZnO, la « couche antireflet » supérieure en comprend au minimum une.

[0011] Cette structure de couches influence favorablement la structure de la couche d'argent. De ce fait, avec une même épaisseur de la couche d'argent et une même réflexion du rayonnement infrarouge, la transmission lumineuse est accrue. En plus, on obtient, de manière surprenante, une amélioration de l'adhérence de la couche de nitrure métallique sur la couche d'argent. Le rendement au cours de l'opération de dépôt et la qualité du système de couches, à savoir plus particulièrement sa résistance à la corrosion, sont en outre nettement améliorés.

[0012] Une amélioration complémentaire de l'adhérence de la couche de nitrure métallique sur la couche d'argent peut être obtenue par le fait qu'entre ces deux couches est déposée une couche formée de Ti, Zr, Al, Cr, Ni ou Hf ou d'un mélange de ceux-ci ou des sous-nitrides de ceux-ci, d'une épaisseur de 0,1 à 1 nm, de préférence de 0,2 à 0,5 nm.

[0013] Selon la seconde variante de l'invention, la couche antireflet inférieure est constituée d'un ou plusieurs des oxydes métalliques du type  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et la couche antireflet supérieure comprend au moins une couche d'AlN, de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou de mélanges de ceux-ci (nitrure mixte SiAl ou SiZr). De préférence, elle n'est constituée que de ce type de matériau. En outre, entre la couche d'argent et la couche antireflet supérieure est disposée une couche formée de métal ou de sous-nitrure, d'une épaisseur de notamment 0,1 à 1 ou 2 nm, destinée à améliorer l'adhérence.

[0014] De préférence, la couche formée de métal ou de sous-nitrure destinée à améliorer l'adhérence est constituée de Ti, Zr, Al, Cr, Ni ou Hf ou de mélanges de ceux-ci ou de sous-nitrides de ceux-ci. L'épaisseur de cette couche destinée à améliorer l'adhérence est comprise de préférence entre 0,2 et 0,5 nm : il s'agit d'une épaisseur extrêmement fine, on peut considérer la couche comme vraisemblablement discontinue.

[0015] L'amélioration de la résistance à long terme du système de couches conformément à la seconde variante de l'invention, constatée par des tests adéquats, par rapport aux systèmes de couches dans lesquels des couches d'AlN sont directement contiguës à la couche d'Ag, peut être attribuée au fait que l'on obtient une suite de couches plus compacte. L'adhérence et l'ancrage de la couche d'argent sur la couche contiguë formée d'AlN ou de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  s'en trouve améliorée. La restructuration de la surface de cette couche d'ancrage, déterminante pour l'effet d'ancrage, se forme manifestement lors de la pulvérisation de la couche de nitrure métallique suivante. Du côté adjacent à la couche d'argent, cette couche d'ancrage a un caractère sensiblement métallique, et en raison de la disposition de ses atomes, elle contribue à une bonne liaison avec la couche d'argent. Sa structure se modifie en surface par la formation de nitrides (une certaine nitruration) qui permet une meilleure liaison avec la couche de nitrure.

[0016] Il n'y a aucun inconvénient à ce que la couche antireflet inférieure soit constituée d'un oxyde métallique au moins plutôt que d'un nitrure métallique. En effet, la résistance à l'humidité éventuellement plus faible de l'oxyde métallique est compensée par le fait que l'oxyde métallique adhère mieux à la couche d'argent que des nitrides métalliques. Les oxydes métalliques cités se laissent bien pulvériser. Ils ont également une influence favorable sur les propriétés optiques du système de couches, de sorte que le système de couches conformément à l'invention présente dans l'ensemble des propriétés sensiblement améliorées.

[0017] Le système de couches conformément à l'une ou l'autre des variantes de l'invention est particulièrement approprié pour le revêtement de films transparents en polymère souple, du type polyéthylène téréphtalate (PET), prévus pour la fabrication de vitrages feuilletés. Les films revêtus sont assemblés à deux feuilles de verres par l'intermédiaire de feuilles adhésives thermoplastiques, constituées en particulier de butyral de polyvinyle (PVB) ou de polyuréthane (PU). Alors que d'autres systèmes de couches tendent, lors d'un contact direct avec des feuilles adhésives de ce type, à présenter des signes de vieillissement sous l'influence des rayons ultraviolets, de tels signes ne sont pas observés dans les systèmes de couches conformément à l'invention, ce qui est très avantageux.

[0018] La fabrication industrielle du système de couches est réalisée de préférence par pulvérisation cathodique assistée par un champ magnétique dans des installations de dépôt à défilement continu. Pour les couches antireflet diélectriques, la pulvérisation est réactive avec un pourcentage de  $\text{O}_2$  ou, selon le cas, de  $\text{N}_2$  comme gaz de travail, pour respectivement, les couches d'azote ou de nitrure. Vu que certains métaux ne peuvent être pulvérisés qu'à un débit de pulvérisation relativement faible, des techniques modernes de pulvérisation, comme par exemple la pulvérisation cathodique rotative ou la pulvérisation cathodique à double cathode, sont à choisir de préférence pour ce type de matériau.

[0019] Bien entendu, le système de couches conformément à l'invention peut également comprendre deux couches fonctionnelles à base d'argent séparées l'une de l'autre par une couche diélectrique.

Prévoir deux couches d'argent au lieu d'une permet notamment d'obtenir une meilleure sélectivité (meilleur compromis entre le niveau de transmission lumineuse et les propriétés thermiques recherchées, qui sont soit un contrôle de l'apport solaire soit une basse émissivité). La couche diélectrique « intermédiaire » disposée entre les deux couches d'argent peut aussi comporter une seule couche ou plusieurs couches. Elle peut être conforme à la première variante de l'invention, c'est-à-dire « remplacée » par du ZnO d'épaisseur 5 à 15 nm dans sa partie contiguë à la seconde couche d'argent.

[0020] En fait, en présence de deux couches d'argent, au moins l'une d'elles doit respecter une des variantes au

moins de l'invention : avoir directement sous elle une couche de ZnO, et/ou être surmontée d'une fine couche métallique éventuellement nitrurée. Avantageusement, lesdites couches d'argent suivent ces conditions. Cependant, il est préférable de prévoir au-dessus de la première couche d'argent, une couche de blocage (sacrificielle) de type métallique, d'épaisseur de par exemple 1 à 3 nm, pour éviter sa détérioration au cas où on doit pulvériser une couche d'oxyde métallique au-dessus d'elle.

[0021] L'invention va être détaillée ci-après à l'aide d'exemples de réalisation non limitatifs :

#### EXEMPLES 1 à 4

[0022] Ces exemples sont conformes à la première variante de l'invention, et utilisent des substrats sous forme de films de PET.

[0023] Des exemples de réalisation d'un système de couches selon l'invention sont décrits ci-dessous, et l'amélioration obtenue sur les couches est démontrée par une comparaison avec un système de couches sans couche intermédiaire en ZnO.

[0024] Les systèmes de couches sont à chaque fois pulvérisés sur des films transparents en PET d'une épaisseur de 50 µm. Les films de PET revêtus sont incorporés entre deux feuilles thermoplastiques en polyvinylbutyral (PVB), chacune d'une épaisseur de 0,38 mm, et transformés de manière connue en verre feuilleté à partir de ces feuilles de PVB, sous l'application de chaleur et de pression dans un autoclave sous pression. Sur des échantillons de verre feuilletés ainsi préparés, de taille de 30 x 30 cm<sup>2</sup>, on effectue les tests ci-dessous pour déterminer la résistance chimique :

- ↳ Test A : Test de pulvérisation de brouillard salin selon DIN 50021.
- ↳ Test B : Test de Kesternich selon DIN 50018.
- ↳ Test C : Test d'humidité selon ANSI Z 26.1,

[0025] Après avoir réalisé chaque test, on mesure sur le bord la largeur de la couche corrodée. La largeur de la couche corrodée est une mesure de la résistance de la couche à la corrosion. Pour que le système de couches puisse être utilisé pour l'application dans des vitres composites, les échantillons ne peuvent présenter lors de chaque test qu'une corrosion d'un maximum de 3 mm de largeur sur le bord.

[0026] En plus des tests indiqués pour la détermination de la résistance à la corrosion, on effectue ce qu'on appelle un test de pelage selon ANSI Z 26.1 et ECE R43 (Test D) qui permet un avis sur la cohésion des couches partielles du système de couches. Ce test de pelage consiste à n'associer la feuille de PET revêtue qu'à deux feuilles de PVB. On utilise alors de nouveau le procédé décrit de fabrication d'une vitre composite sous l'application de chaleur et de pression, mais entre les vitres et les feuilles de PVB adjacentes, on intercale chaque fois une feuille de séparation, de sorte qu'après pressage et enlèvement des vitres et des feuilles de séparation, on obtienne un stratifié de PVB-PET-PVB. Dans le test de pelage, la feuille de PVB adjacente au système de couches est alors séparée à une extrémité et est repliée et tirée de la feuille de PET revêtue sous un angle d'application de force de 180 degrés. La force nécessaire pour arracher la feuille de PVB est une mesure de l'adhérence de la feuille de PVB au système de couches et de la cohésion des couches partielles du système de couches.

#### EXEMPLE 1 COMPARATIF

[0027] Le système de couches de l'exemple comparatif présente la construction : 30 nm de TiO<sub>2</sub> - 10 nm d'Ag - 40 nm d'AlN.

#### EXEMPLE 1 SELON L'INVENTION

[0028] le système de couches de l'exemple de réalisation a la séquence : 20 nm de TiO<sub>2</sub> - 12 nm de ZnO - 10 nm d'Ag - 40 nm d'AlN. La pulvérisation des différentes couches partielles sur la feuille de PET s'effectue dans des conditions de pulvérisation par ailleurs identiques.

[0029] Les résultats des tests effectués sont repris dans le tableau ci-dessous. Les résultats du test D représentent la valeur moyenne de cinq mesures.

	Test A	Test B	Test C	Test D
Exemple comparatif 1	4 mm	3 mm	pas de corrosion	0,5 N/cm
Exemple de réalisation 1	3 mm	3 mm	pas de corrosion	5,9 N/cm

[0030] La comparaison entre les résultats d'essai montre que l'on observe non seulement une augmentation considérable de la force de pelage, mais montre en outre également une amélioration du résultat du test de pulvérisation de brouillard salin.

[0031] L'étude analytique des surfaces de la feuille de PVB et de la feuille de PET revêtue de l'exemple comparatif et de l'exemple de réalisation, effectuée après le test de pelage, indique par ailleurs que sur la surface de la feuille de PVB, on ne trouve que de l'AIN, alors que, bien que l'on trouve de l'Ag et du Ti sur la couche de la feuille de PET, on n'y trouve cependant que des traces d'AIN. On peut en conclure que l'augmentation de la force de pelage ne découle pas d'une adhérence plus élevée d'AIN à la feuille de PVB mais d'un meilleur ancrage de la couche d'AIN sur la couche d'argent.

## EXEMPLE 2

[0032] Il a la séquence de couches suivantes :

Substrat en PET - 30 nm TiO<sub>2</sub> - 12 nm ZnO - 10 nm Ag - 1 nm Ti - 46 nm TiO<sub>2</sub> - 12 nm ZnO - 10 nm Ag - 40 nm AIN.

## EXEMPLE 3

[0033] Il a la séquence de couches suivantes :

Substrat en PET - 30 nm TiO<sub>2</sub> - 13 nm ZnO - 10 nm Ag - 20 nm AIN - 31 nm TiO<sub>2</sub> - 12 nm ZnO - 10 nm Ag - 40 nm AIN.

## EXEMPLE 4

[0034] Il a la séquence de couches suivantes :

Substrat en PET - 30 nm TiO<sub>2</sub> - 12 nm ZnO - 10 nm Ag - 1 nm Ti - 46 nm TiO<sub>2</sub> - 12 nm ZnO - 10 nm Ag - 0,2 nm Ti - 40 nm AIN.

[0035] Il présente la particularité de combiner les deux variantes de l'invention.

[0036] Ces derniers exemples montrent également une amélioration de même type que l'exemple 1. Leur résistance à la corrosion est bien meilleure que les empilements de couches de l'état de l'art.

## EXEMPLES 5 et 6

[0037] Ces exemples suivent la seconde variante de l'invention. Ils se font en comparaison avec l'exemple 1 comparatif explicité plus haut. Ils sont réalisés comme précédemment (dépôt puis assemblage avec deux feuilles de PVB à deux feuilles de verre).

### Exemple 5 :

[0038] Le système de couches de cet exemple présente la séquence :

30 nm de TiO<sub>2</sub> - 10 nm d'Ag - 0,5 nm de Ti - 40 nm d'AIN.

[0039] Les résultats des tests effectués sont repris dans le tableau ci-dessous. Les résultats du test D représentent dans chaque cas la valeur moyenne de cinq mesures.

	Test A	Test B	Test C	Test D
Exemple comparatif 1	4 mm	3 mm	pas de corrosion	0,5 N/cm
Exemple de réalisation 5	pas de corrosion	pas de corrosion	pas de corrosion	9 N/cm

[0040] La comparaison entre les résultats d'essai montre que l'on observe non seulement une augmentation consi-

dérable de la force de pelage, mais également une amélioration surprenante de la résistance à la corrosion, tant pour le test de pulvérisation de brouillard salin que pour le test de Kesternich.

[0041] L'étude analytique, dans chaque cas après le test de pelage, des surfaces de la feuille de PVB et de la feuille de PET revêtue de l'exemple comparatif 1 et de l'exemple de réalisation 5 indique par ailleurs que sur la surface de la feuille de PVB, on ne trouve que de l'AIN, alors que, bien que l'on trouve de l'Ag et du Ti sur la couche de la feuille de PET, on n'y trouve cependant que des traces d'AIN. Comme l'AIN présente par conséquent une adhérence élevée à la surface de PVB, les valeurs mesurées lors du test de pelage fournissent une conclusion immédiate sur l'adhérence entre la couche d'AIN et la couche d'argent.

#### Exemple 6 :

[0042] Le système de couches suivant, permettant de fabriquer des vitrages feuilletés avec une transmission dans le spectre visible supérieure à 70%, s'est avéré également efficace. Il utilise deux couches d'argent :

Substrat en PET - 30 nm  $\text{TiO}_2$  - 10 nm Ag - 1 nm Ti - 56 nm  $\text{TiO}_2$  - 10 nm Ag - 0,2 nm Ti - 40 nm AIN.

[0043] En conclusion, les deux variantes de l'invention ont pour but de renforcer l'adhésion de la ou des couches d'argent aux autres couches de l'empilement, tout particulièrement aux couches en nitrure avantageuses mais présentant de façon connue une adhésion peu satisfaisante à l'argent. L'invention a donc prévu une couche d'ancrage, à l'interface entre l'argent et le nitrure, et/ou de façon plus étonnante, une couche en ZnO sous l'argent. Une autre caractéristique originale de l'invention consiste à prévoir, de préférence dans le cas d'une seule couche d'Ag, sous l'argent que des couches en oxyde et sur l'argent que des couches en nitrure. Dans le cas de deux couches d'Ag, on préfère prévoir sous la première couche d'Ag des couches en oxyde. Au-dessus de la seconde couche d'Ag (la plus éloignée du substrat), on prévoit de préférence des couches en nitrure. Et entre les deux couches d'argent, on peut avoir des diélectriques exclusivement sous forme d'oxyde métallique ou exclusivement sous forme de nitrure ou associant ces deux types de matériaux. On peut ainsi avoir un diélectrique intermédiaire qui présente la séquence AIN/oxyde, notamment AIN/ $\text{TiO}_2$  ou AIN/ $\text{TiO}_2$ /ZnO.

#### Revendications

1. Système de couches réfléchissant les rayons thermiques pour des substrats transparents, comprenant au moins une couche fonctionnelle à base d'argent et des couches antireflet diélectriques, **caractérisé en ce que** la couche antireflet inférieure comporte un ou plusieurs oxydes métalliques, notamment  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ZnO,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , **et en ce que** la couche antireflet supérieure comporte de l'AIN, du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou de mélanges de ceux-ci, **et en ce qu'entre** la couche d'argent et la couche antireflet supérieure est disposée une couche formée de métal ou de sous-nitrure, d'une épaisseur de préférence de 0,1 à 1 nm, et destinée à améliorer l'adhérence.
2. Système de couches suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche destinée à améliorer l'adhérence est formée de Ti, Zr, Al, Cr, Ni ou Hf, ou d'un mélange de ceux-ci ou des sous-nitrures de ceux-ci.
3. Système de couches suivant la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la couche destinée à améliorer l'adhérence a une épaisseur comprise entre 0,2 et 0,5 nm.
4. Système de couches suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** comprend deux couches d'argent séparées l'une de l'autre par une couche antireflet diélectrique.
5. Système de couches suivant la revendication 4, **caractérisé en ce que** la couche antireflet diélectrique appliquée entre les couches d'argent est formée d'un oxyde métallique correspondant à la couche antireflet inférieure et en ce qu'une couche de blocage métallique est appliquée en dessous de cette couche d'oxyde métallique directement sur la couche d'argent.
6. Système de couches suivant la revendication 5, **caractérisé en ce que** la couche de blocage métallique appliquée sur la couche d'argent a une épaisseur d'environ 1 à 2 nm.
7. Système de couches suivant la revendication 6, **caractérisé par** la suite de couches suivante : substrat - 25 à 35 nm de  $\text{TiO}_2$  - 8 à 12 nm Ag - 1 à 2 nm Ti - 50 à 60 nm  $\text{TiO}_2$  - 8 à 12 nm d'Ag - 0,1 à 0,5 nm Ti - 35 à 45 nm AIN.
8. Système de couches réfléchissant les rayons thermiques pour des substrats transparents, comprenant au moins une couche fonctionnelle formée d'argent et des couches antireflet diélectriques, la couche antireflet supérieure

comportant un nitrure métallique, comme AlN ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et la couche antireflet inférieure comprend un ou plusieurs des oxydes métalliques autres que le ZnO du type TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sa partie supérieure, à savoir la partie contiguë à la couche d'argent, étant remplacée par du ZnO sur une épaisseur de notamment 5 à 15 nm.

- 5 9. Système de couches selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'épaisseur optique de la couche partielle formée de ZnO correspond à l'épaisseur optique de la partie de la couche d'oxyde remplacée par la couche partielle de ZnO.
- 10 10. Système de couches suivant la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce qu'** entre la couche antireflet supérieure constituée de nitrure métallique et la couche d'argent est disposée une couche formée de métal ou de nitrure métallique, d'une épaisseur de 0,1 à 1 nm, de préférence 0,2 et 0,5 nm améliorant l'adhérence.
- 15 11. Système de couches suivant la revendication 10, **caractérisé en ce que** la couche destinée à améliorer l'adhérence est formée de Ti, Zr, Al, Cr, Ni ou Hf, ou de mélanges de ceux-ci ou de sous-nitrures de ceux-ci.
- 20 12. Système de couches suivant l'une quelconque des revendications 8 à 12, **caractérisé en ce qu'il** comprend deux couches d'argent séparées l'une de l'autre par une couche antireflet diélectrique intermédiaire dont la partie supérieure, à savoir la partie directement contiguë à la deuxième couche d'argent, est également remplacée par une couche de ZnO.
- 25 13. Système de couches suivant la revendication 12, **caractérisé en ce que** la couche antireflet diélectrique intermédiaire est formée de la suite de couches nitrure métallique-oxyde métallique-ZnO, plus particulièrement de la suite de couches AlN-TiO<sub>2</sub>-ZnO.
- 30 14. Système de couches suivant la revendication 12 ou 13, **caractérisé en ce qu'** une couche de blocage métallique est appliquée en dessous de la couche antireflet intermédiaire, directement sur la première couche d'argent.
- 35 15. Système de couches suivant la revendication 14, **caractérisé en ce que** la couche de blocage métallique a une épaisseur de 1 à 3 nm.
- 40 16. Système de couches suivant l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est appliqué sur un film transparent un polymère du type téréphtalate de polyéthylène, lequel est assemblé par l'intermédiaire de feuilles adhésives thermoplastiques avec deux substrats de verre pour former un vitrage feuilleté.
- 45 17. Film polymère souple, **caractérisé en ce qu'il** est muni sur au moins une de ses faces du système de couches selon l'une des revendications précédentes.
- 50 18. Vitrage feuilleté, **caractérisé en ce qu'il** incorpore le film polymère selon la revendication 17.
- 55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 3146

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	EP 0 847 965 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 17 juin 1998 (1998-06-17) * page 6, ligne 52 - page 7, ligne 7; revendications; exemples *	1-18	C03C17/36 G02B1/10
X	EP 0 844 219 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 27 mai 1998 (1998-05-27) * page 2, ligne 3 - ligne 36; revendications; exemples *	1-18	
X	WO 97 48649 A (CARDINAL IG CO) 24 décembre 1997 (1997-12-24)  * exemples *	1,4-6, 8-10, 12-18	
X	DE 197 31 438 A (GLAVERBEL) 29 janvier 1998 (1998-01-29) * page 3, ligne 31 - ligne 34 * * page 4, ligne 24 - ligne 25; revendications *	1-18	
X	EP 0 718 250 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 26 juin 1996 (1996-06-26) * revendications *	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)  C03C G02B
X	EP 0 543 077 A (LEYBOLD AG) 26 mai 1993 (1993-05-26) * revendications *	1-18	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>4 avr11 2000</b>	Examineur <b>Reed1jk, A</b>
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : anti-re-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (03/02) (P4002)



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 3146

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-04-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0847965 A	17-06-1998	FR 2757151 A	19-06-1998
		JP 10217378 A	18-08-1998
EP 0844219 A	27-05-1998	FR 2755962 A	22-05-1998
		JP 10180923 A	07-07-1998
		US 5948538 A	07-09-1999
WO 9748649 A	24-12-1997	AU 3228097 A	07-01-1998
		CA 2258671 A	24-12-1997
		EP 0912455 A	06-05-1999
DE 19731438 A	29-01-1998	BE 1011444 A	07-09-1999
		CA 2211420 A	25-01-1998
		CN 1173428 A	18-02-1998
		FR 2751666 A	30-01-1998
		GB 2315496 A	04-02-1998
		IT T0970572 A	26-01-1998
		LU 90108 A	13-01-1998
		NL 1006500 C	23-02-1999
		NL 1006500 A	28-01-1998
		SE 9702555 A	26-01-1998
EP 0718250 A	26-06-1996	US 5993950 A	30-11-1999
		FR 2728559 A	28-06-1996
		JP 8238710 A	17-09-1996
EP 0543077 A	26-05-1993	US 5935702 A	10-08-1999
		DE 4135701 A	13-05-1993
		DE 59204255 D	14-12-1995
		ES 2079718 T	16-01-1996
		JP 5221692 A	31-08-1993
		US 5279722 A	18-01-1994

EPO FORM P/400

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

19) European Patent Office

11) EP 1 010 677 A1

## 12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

43) Date of publication: 6/21/2000 Bulletin 2000/25

51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C 03C 17/36, G02B 1/10

21) Registration Number: 99403146.6

22) Registration Date: 12/15/1999

84) Designated Contracting Countries:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LU MC NL PT SE**

Designated Extension Countries:  
**AL LT LV MK RO SI**

30) Priority: 12/17/1998 DE 19858226  
12/17/1998 DE 19858227  
8/19/1999 DE 19939287  
8/19/1999 DE 19939288

71) Applicant: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**  
**92400 Courbevoie (FR)**

72) Inventors:

- **Le Masson, Pascal**  
**75012 Paris (FR)**

- **Maurer, Marc**  
**4800 Verviers (BE)**
- **Hans, Alfred**  
**52159 Roetgen (DE)**
- **Fischer, Klaus**  
**52477 Alsdorf (DE)**
- **Billert, Ulrich**  
**52066 Aachen (DE)**

74) Representative: **Renous Chan,**  
**Véronique et al**  
**Saint-Gobain Recherche**  
**39, quai Lucien Lefranc**  
**F-93300 Aubervilliers (FR)**

54) System of layers for reflecting transparent substrates

57) The system of layers reflecting heat rays according to the invention includes at least one silver-based functional layer and presents an upper antiglare layer that is made of one or more of the following metallic oxides: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The upper part of this lower antiglare layer is replaced by a layer of

ZnO. According to another variation, above the silver is a very thin layer of metal or subnitride. This system of layers is particularly appropriate in polymer film coatings that are mounted on glass substrates with intermediate adhesive layers.

EP 1 010 677 A1

## Description

[0001] The present invention refers to a system of layers that reflect heat rays (solar control or low emissivity) for transparent substrates, including at least one silver functional layer and dielectric antiglare coatings, where the upper antiglare coating contains a layer of metallic nitride, specifically AlN, silicon nitride  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , or of a nitride mixed with a metal and silicon.

[0002] Document EP-0 281 048 B1 describes a stack of layers containing a silver functional layer in which the inner antiglare layer and the upper antiglare later are both made of a metallic nitride, preferably aluminum nitride or silicon nitride.

Unlike the metallic oxides serving as dielectric antiglare layers, metallic nitrides have the advantage of presenting particularly high mechanical and chemical resistance. This known system of layers does not present a metallic protective layer on top of the silver layer. Metallic protective layers or layers obtained by under-oxidation are generally necessary in the case of antiglare layers obtained through oxidation (cathode sputtering in an oxidizing atmosphere). Otherwise, the silver layer is at risk for damage from oxygen during the reactive sputtering of the upper antiglare layer.

[0003] A system of silver-based layers including dielectric antiglare layers of aluminum nitride is also known from document DE 39 41 046 C2. In this system of layers, a blocking layer that is from 2 to 20 nm thick and is formed of metallic Zn is placed between the silver functional layer and the antiglare layer applied above it. This blocking layer must counter the risk of damage to the silver layer through oxidation over the long-term. The metallic Zn layer does nevertheless reduce the light transmission for the system of layers such that this system of layers cannot be used when a light transmission factor of 75% is required, which is the case for windshields of automotive vehicles.

[0004] Document DE 41 35 701 A1 describes a system of layers reflecting heat rays that contains a silver functional layer and dielectric antiglare layers made of metallic oxides or metallic nitrides, in which a blocking layer made of two partial layers is applied to the silver layer. This blocking layer is made of an initial partial layer of Pd or Pt, 0.2 to 0.5 nm thick and placed directly onto the silver layer, and a second partial layer placed on the first and made of Ti, Cr, or a mixture of the two or an alloy containing at least 15% of one of these metals, that is 0.5 to 5 nm thick. This blocking layer formed by the two layers must increase resistance to humidity for the system of layers. This nevertheless requires an additional coating chamber in the cathode sputtering installation. Additionally, given that the Pd and the Pt are very expensive metals, production of this system of layers is costly.

[0005] Document DE 19 52 0843 A1 describes a system of layers made of a series of layers containing an initial layer of a metallic oxide or a metallic nitride, a second layer made of a suboxide of Zn and/or Ta or a mixture of the two, a functional layer made of silver, a fourth metallic layer or metallic suboxide layer applied to the silver layer and made of Ti, Cr, Nb, or a mixture of the three or an

alloy containing one of these metals, and a fifth antiglare upper layer made of the same material as the initial layer. The metallic blocking layer or the layer obtained through underoxidation placed on the silver layer must ensure the mechanical and chemical resistance of the system. This system of layers also includes a total of five individual layers.

[0006] The systems of layers containing an upper antiglare layer made of a metallic nitride, specifically AlN or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, are distinguished by their good resistance to corrosion. It turns out, however, that their properties have still not proven to be satisfactory in all respects.

[0007] The invention is intended to capitalize on the known advantages of a system of layers containing an upper antiglare layer containing a metallic nitride, namely, their high resistance to corrosion and aging, and to develop a system of layers containing this coating layer that presents improved properties, namely regarding mechanical and chemical resistance.

[0008] To reach this goal, the invention has developed alternative or cumulative variations.

[0009] According to one variation, the system of layers based on the invention is characterized by the fact that the upper antiglare layer contains at least one layer of metallic nitride, specifically such as AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, or SiAl or SiZr mixed nitride. Preferably, the upper antiglare layer is only made of this type of material. The inner antiglare layer is made of one or more metallic oxides such as TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, with the understanding that its upper part, namely the part adjacent to the silver layer is replaced by ZnO on a thickness of 5 to 15 nm. Preferably the optical thickness of the ZnO partial layer corresponds to the optical thickness of the part of the metallic oxide layer that is replaced by the partial layer of ZnO.

[0010] Throughout the present text, the term "antiglare layer" means that it contains either a single layer or a superposition of at least two layers. According to this first variation, the inner "antiglare layer" contains at least two superimposed layers: one made of an oxide and one made of ZnO. The upper "antiglare layer" contains at least one.

[0011] This structure of layers favorably influences the structure of the silver layer. Therefore, with the same thickness of the silver layer and the same reflection of infrared rays, light transmission is increased. Additionally, and surprisingly, there is an improvement in the adhesion of the metallic nitride layer to the silver layer. Efficiency during the coating operation and the quality of the system of layers, particularly in regard to corrosion, are also significantly improved.

[0012] Further improvement to the adhesion of the metallic nitride layer to the silver layer can be obtained because of the fact that between these two layers is placed a layer of Ti, Zr, Al, Cr, Ni, or Hf or a mixture thereof or subnitrides thereof, that is 0.1 to 1 nm thick, preferably 0.2 to 0.5 nm.

[0013] According to the second variation of the invention, the inner antiglare layer is made of one or more metallic oxides such as TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and the upper antiglare layer contains at least one layer of AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> or mixtures thereof (SiAl or SiZr mixed nitride). Preferably, it only contains this type

of material. Additionally, between the silver layer and the upper antiglare layer is a layer of metal or subnitride, that is 0.1 to 1 or 2 nm thick, intended to improve adhesion.

[0014] Preferably, the layer of metal or subnitride that is intended to improve adhesion is made of Ti, Zr, Al, Cr, Ni, or Hf or mixtures thereof or subnitrides thereof. The thickness of this layer intended to improve adhesion is preferably between 0.2 and 0.5 nm. This is an extremely slight thickness and the layer can be considered as essentially discontinuous.

[0015] Improvement to the long-term resistance of the system of layers in accordance with the second variation of the invention, noted through adequate testing, compared to systems of layers in which the AlN layers are directly adjacent to the silver layer, can be attributed to the fact that we obtain a series of layers that is more compact. The adhesion and anchoring of the silver layer to the adjacent layer of AlN or  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is improved. The restructuring of the surface of this anchoring layer, which is a determining factor in the anchoring effect, clearly occurs during the sputtering of the next metallic nitride layer. On the side adjacent to the silver layer, this anchoring layer has a character that is essentially metallic, and because of the arrangement of atoms, it contributes to a good connection with the silver layer. Its structure is modified on the surface by the formation of nitrides (with a certain nitridation) which allows for a better connection with the nitride layer.

[0016] There is no disadvantage in the inner antiglare layer's being made of a metallic oxide instead of a metallic nitride. In fact, the potentially lower resistance to humidity for the metallic oxide is compensated by the fact that the metallic oxide adheres better to the silver layer than metallic nitrides. The metallic oxides cited sputter well. They also favorably influence the optical properties of the system of layers, such that the system of layers in accordance with the invention presents significantly improved properties overall.

[0017] The system of layers in accordance with one of the variations of the invention is particularly appropriate for flexible polymer transparent film coatings, such as polyethyleneterephthalate (PET), used in the production of compound glass. The coated films are mounted on two sheets of glass using intermediary thermoplastic adhesive sheets, specifically made of polyvinyl butyral (PVB) or polyurethane (PU). Where other systems of layers tend to present signs of aging under the influence of ultraviolet rays during direct contact with adhesive sheets of this type, such signs are not observed in systems of layers in accordance with the invention, which is very advantageous.

[0018] The industrial production of the system of layers is preferably achieved through cathode sputtering assisted by a magnetic field in continuous pass coating installations. For dielectric antiglare layers, the sputtering is reactive with a percentage of  $\text{O}_2$  or, depending on the case,  $\text{N}_3$  as a work gas for the layers of nitrogen or nitride, respectively. Given that certain metals can only be sputtered at a relatively low sputter rate, modern sputtering techniques, for example such as rotating cathode sputtering or double cathode sputtering, are preferably chosen for this type of material.

[0019] Of course, the system of layers in accordance with the invention may also contain two functional silver layers that are separated from each other by a dielectric layer.

Using two silver layers instead of one provides better selectivity (a better compromise between the level of light transmission and the desired thermal properties, which are either solar control or low emissivity). The intermediate dielectric layer between the two silver layers can also contain a single layer or several layers. It can conform to the first variation of the invention, that is to say "replaced" by the ZnO that is 5 to 15 nm thick in the part that is adjacent to the silver layer.

[0020] In fact, in the presence of two silver layers, at least one of them must respect at least one of the variations of the invention: having directly under it a layer of ZnO, and/or being mounted on a thin metal layer that may be nitrided. Advantageously, the two silver layers follow these conditions. It is, however, preferable to have a (sacrificial) blocking layer that is metallic in type and for example 1 to 3 nm thick, above the first layer of silver to avoid its deterioration in case a metallic oxide layer needs to be sputtered on top of it.

[0021] The invention will be described in detail below using non-exhaustive Examples for Realization:

## **EXAMPLES 1 TO 4**

[0022] These examples are in accordance with the first variation of the invention and use substrates in the form of PET films.

[0023] Examples for Realization of a system of layers according to the invention are described below and the improvement made to the layers is demonstrated by a comparison with a system of layers without an intermediate layer of ZnO.

[0024] The systems of layers are sputtered each time onto transparent PET films that are 50  $\mu$ m thick. The coated PET films are incorporated between two polyvinylbutyral (PVB) thermoplastic sheets, each with a thickness of 0.38 mm and transformed through known means into compound glass from these PVB sheets, under the application of heat and pressure in a vacuum autoclave. On samples of compound glass prepared thusly, 30 x 30 cm<sup>2</sup> in size, tests are performed to determine the chemical resistance:

- Test A: Salt Mist sputtering test according to DIN 50021
- Test B: Kesternich Test according to DIN 50018
- Test C: Humidity Test according to ANSI Z 26.1

[0025] After performing each test, we measure the width at the edge of the corroded layer. The width of the corroded layer is a measure of the layer's resistance to corrosion. For the system of layers to be used for application in composite glass, the samples can only present a maximum corrosion of 33 mm of width at the edge during each test.

[0026] In addition to the tests indicated to determine resistance to corrosion, we perform a peeling test according to ANSI Z 26.1 and ECE R43 (Test D), which

provides an opinion on the cohesion of the partial layers in the system of layers. This peeling test consists of only associating the coated PET sheet with two PVB sheets. We then again use the described process of production for a composite glass under application of heat and pressure, but between the adjacent PVB sheets and glasses, each time we place a separation sheet such that after pressing and removal of the glasses and separation sheets, we obtain stratified PVB-PET-PVB. In the peeling test, the PVB sheet that is adjacent to the system of layers is then separated at one end and folded back and pulled from the coated PET sheet at an angle of application of force of 180 degrees. The force needed to tear off the PVB sheet is a measure of the adhesion of the PVB sheet to the system of layers and of the cohesion of the partial layers of the system of layers.

#### COMPARATIVE EXAMPLE 1

[0027] The system of layers in the comparative example presents the construction: 30 nm of  $\text{TiO}_2$  – 10 nm of Ag – 40 nm of AlN.

#### EXAMPLE 1 ACCORDING TO THE INVENTION

[0028] The system of layers for the Example for Realization has the following sequence: 20 nm of  $\text{TiO}_2$  – 12 nm of ZnO – 10 nm of Ag – 40 nm of AlN. The sputtering of the different partial layers onto the PET sheet is done under sputtering conditions that are identical.

[0029] The results of the tests performed are provided in the chart below. The results of Test D represent the average value of five measurements.

	Test A	Test B	Test C	Test D
Comparative Example 1	4 mm	3 mm	No corrosion	0.5 N/cm
Example for realization 1	3 mm	3 mm	No corrosion	5.9 N/cm

[0030] The comparison of test results shows that we not only note a considerable increase of the peeling force, but also improved results of the Salt Mist sputtering test.

[0031] The analytical study of the surfaces of the PVB sheet and the coated PET sheet from the comparative example and the example for Realization, performed after the peeling test, indicate that only AlN is found on the surface of the PVB sheet, though despite the fact that Ag and Ti are found on the layer of the PET sheet, only traces of AlN are found there. We can conclude that the increase of the peeling force does not stem from greater adhesion of the AlN to the PVB sheet, but from better anchoring of the AlN layer to the silver layer.

#### EXAMPLE 2

[0032] It has the sequence of the following layers:



PET Substrate – 30 nm TiO<sub>2</sub> – 12 nm ZnO – 10 nm Ag – 1 nm Ti - 46 nm TiO<sub>2</sub> – 12 nm ZnO – 10 nm Ag – 40 nm AlN.

### EXAMPLE 3

[0033] It has the sequence of the following layers:

PET Substrate – 30 nm TiO<sub>2</sub> – 13 nm ZnO – 10 nm Ag – 20 nm AlN – 31 nm TiO<sub>2</sub> – 12 nm ZnO – 10 nm Ag – 40 nm AlN.

### EXAMPLE 4

[0034] It has the sequence of the following layers

PET Substrate – 30 nm TiO<sub>2</sub> – 12 nm ZnO – 10 nm Ag – 1 nm Ti - 46 nm TiO<sub>2</sub> – 12 nm ZnO – 10 nm, Ag – 0.2 nm Ti – 40 nm AlN.

[0035] It presents the particularity of combining the two variations of the invention.

[0036] These last examples also show an improvement of the same type as Example 1. Their resistance to corrosion is much better than state-of-the-art stacks of layers.

### EXAMPLES 5 AND 6

[0037] These examples follow the second variation of the invention and are given in comparison with Comparative Example 1 described above. They are realized as before (coating then assembly with two PVB sheets and two glass sheets).

#### Example 5:

[0038] The system of layers for this example has the following sequence:

30 nm of TiO<sub>2</sub> – 10 nm of Ag – 0.5 nm of Ti – 40 nm of AlN.

[0039] The results of the tests performed are provided in the chart below. The results of Test D represent in each case the average value of five measurements.

	Test A	Test B	Test C	Test D
Comparative Example 1	4 mm	3 mm	No corrosion	0.5 N/cm
Example for Realization 5	No corrosion	No corrosion	No corrosion	9 N/cm

[0040] Comparison of the test results reveals not only a considerable increase in the peeling force, but also a surprising improvement in the resistance to corrosion for the Salt Mist sputtering test and for the Kesternich test.

[0041] In each case after the peeling test, the analytical study of the surfaces of the PVB sheet and the coated PET sheet from Comparative Example 1 and Example for Realization 5 indicates that there is only AlN on the surface of the

PVB sheet, and though there is Ag and Ti on the PET sheet, there are only traces of AlN. Since AlN then presents increased adhesion to the surface of the PVB, the values measured during the peeling test provide an immediate conclusion regarding adhesion between the AlN layer and the silver layer.

#### Example 6:

[0042] The following system of layers, which allows compound glass to be manufactured with a visible spectrum light transmission that is greater than 70% has also proven to be effective. It uses two silver layers:

PET Substrate – 30 nm TiO<sub>2</sub> – 10 nm Ag – 1 nm Ti – 56 nm TiO<sub>2</sub> – 10 nm Ag – 0.2 nm Ti – 40 nm AlN.

[0043] In conclusion, the two variations of the invention are intended to reinforce the adhesion of the silver layer(s) with the other layers in the stack, particularly the nitride layers which are advantageous but which are known to present less satisfactory adhesion than silver. The invention has therefore called for an anchoring layer between the silver and the nitride, and/or more surprisingly, a layer of ZnO under the silver. Another original characteristic of the invention involves, preferably in the case of a single silver layer, that there are only the oxide layers under the silver and only nitride layers on the silver. In the case that there are two silver layers, we prefer oxide layers under the first silver layer. Above the second silver layer (the farthest from the substrate), we prefer nitride layers. And between the two silver layers, there can be dielectrics that are exclusively in the form of metallic oxide or exclusively in the form of nitride or a mixture of these two types of materials. We can therefore have an intermediary dielectric that presents the AlN/oxide sequence, namely AlN/TiO<sub>2</sub> or AlN/TiO<sub>2</sub>/ZnO.

#### Claims

1. System of layers that reflects heat rays for transparent substrates, including at least one functional silver layer and dielectric antiglare layers, **characterized in that** the inner antiglare layer contains one or more metallic oxides, namely TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and in that the upper antiglare layer contains AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> or a mixture thereof, and in that between the silver layer and the upper antiglare layer is a layer of metal or subnitride that is preferably 0.1 to 1 nm thick and is intended to improve adhesion.
2. System of layers according to Claim 1, **characterized in that** the layer intended to improve adhesion is made of Ti, Zr, Al, Cr, Ni or Hf, or a mixture thereof or subnitrides thereof.
3. System of layers according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the layer intended to improve adhesion is between 0.2 and 0.5 nm thick.

4. System of layers according to one of the Claims 1 to 3, **characterized in that** it contains two silver layers separated from each other by a dielectric antiglare layer.
5. System of layers according to Claim 4, **characterized in that** the dielectric antiglare layer placed between the silver layers is made of a metallic oxide corresponding to the inner antiglare layer **and in that** the metallic blocking layer is applied under this metallic oxide layer directly onto the silver layer.
6. System of layers according to Claim 5, **characterized in that** the metallic blocking layer applied on the silver layer is approximately 1 to 2 nm thick.
7. System of layers according to Claim 6, **characterized** by the following series of layers: Substrate – 25 to 35 nm of  $\text{TiO}_2$  – 8 to 12 nm Ag – 1 to 2 nm Ti – 50 to 60 nm  $\text{TiO}_2$  – 8 to 12 nm of Ag – 0.1 to 0.5 nm Ti – 35 to 45 nm AlN.
8. System of layers reflecting heat rays for transparent substrates, containing at least one functional silver layer and dielectric antiglare layers, where the upper antiglare layer contains a metallic nitride such as AlN or  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and the inner antiglare layer contains one or more metallic oxides other than type  $\text{TiO}_2$ , ZnO,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and with its upper part, namely the part adjacent to the silver layer, being replaced by 5 to 15 nm of ZnO.
9. System of layers according to Claim 8, **characterized in that** the optical thickness of the partial layer made of ZnO, corresponds to the optical thickness of the oxide layer that has been replaced by the partial layer of ZnO.
10. System of layers according to Claim 8 or 9, **characterized in that** between the upper antiglare layer of metallic nitride and the silver layer there is a layer of metal or metallic nitride that is 0.1 to 1 nm thick, preferably 0.2 to 0.5 nm, that improves adhesion.
11. System of layers according to Claim 10, **characterized in that** the layer intended to improve adhesion is made of Ti, Zr, Al, Cr, Ni, or Hf, or a mixture thereof or subnitrides thereof.
12. System of layers according to one of the Claims 8 to 12, **characterized in that** it contains two silver layers that are separated from each other by an intermediary dielectric antiglare layer, the upper part of which, namely the part that is directly adjacent to the second silver layer, is also replaced by a layer of ZnO.

13. System of layers according to Claim 12, ***characterized in that*** the intermediary dielectric antiglare layer is made of the series of metallic nitride – metallic oxide – ZnO layers, more specifically of the AlN – TiO<sub>2</sub> – ZnO series of layers.
14. System of layers according to Claim 12 or 13, ***characterized in that*** a metallic blocking layer is applied under the intermediate antiglare layer, directly onto the first silver layer.
15. System of layers according to Claim 14, ***characterized in that*** the metallic blocking layer is 1 to 3 nm thick.
16. System of layers according to one of the preceding Claims, ***characterized in that*** there is a polyethylene terephthalate type polymer applied to a transparent film, which is assembled using thermoplastic adhesive sheets with two glass substrates to form a compound glass.
17. Flexible polymer film, ***characterized in that*** it is equipped on at least one side with the system of layers according to one of the preceding Claims.
18. Compound glass, ***characterized in that*** it incorporates the polymer film according to Claim 17.

EP 1 010 677 A1

European  
Patent Office

# EUROPEAN RESEARCH REPORT

Application Number

EP 99 40 3146

DOCUMENTS CONSIDERED PERTINENT			
Category	Citing of document with reference to pertinent parts, as needed.	Claim in Question	Category of Application (Int. Cl.7)
X	EP 0 847 965 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) June 17, 1998 (6/7/1998) * Page 6, line 52 – page 7, line 7; Claims; Examples *	1-18	C03C17/36 G02B1/10
X	EP 0 844 219 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE ) May 27, 1998 (5/27/1998) * Page 2, line 3 – line 36; Claims; Examples *	1-18	
X	WO 97 48649 A (CARDINAL IG CO) December 24, 1997 (12/24/1997) * Examples *	1, 4-6, 8-10, 12-18	
X	DE 197 31 438 A (GLAVERBEL) January 29, 1998 (1/29/1998) * Page 3, line 31 – line 34 * * Page 4, line 24 – line 25; Claims *	1-18	
X	EP 0 718 250 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) June 26, 1996 (6/26/1996) * Claims *		TECHNICAL RESEARCH FIELDS (Int. Cl.7) C03C G02B
X	EP 0 543 077 A (LEYBOLD AG) May 26, 1993 (5/26/1993) * Claims *	1-18	
The present research report was established for all claims.			
Place of Research LA HAYE	Date of Completion of the Research April 4, 2000		Examiner Reedijk, A.
CATEGORY OF DOCUMENTS CITED  X: Particularly pertinent alone Y: Particularly pertinent in conjunction with another document of the same category A: Technological background O: Non-written revelation of information P: Document insert		T: E: D: L: &:	Basic theory or principle for the invention Previous patent document, but published on or after the filing date Cited in the application Cited for other reasons Member of the same family, corresponding document

# EP 1 010 677 A1

## APPENDIX TO THE EUROPEAN RESEARCH REPORT FOR EUROPEAN PATENT APPLICATION NUMBER: EP 99 40 3146

The present appendix indicates the members of the family of patents regarding the patent documents cited in the European Patent Research Report referenced above.

Said members are contained in the electronic file of the European Patent Office on the date of \_\_\_\_\_.

The data provided is given for informational purposes only and does not engage the liability of the European Patent Office.

4/4/2000

Patent document cited in the Research Report		Date of Publication	Member(s) of the Family of Patent(s)	Date of Publication
EP 0847965	A	6/17/1998	FR 2757151 A	6/19/1998
			JP 10217378 A	8/18/1998
EP 0844219	A	5/27/1998	FR 2755962 A	5/22/1998
			JP 10180923 A	7/7/1998
			US 5948538 A	9/7/1999
WO 9748649	A	12/24/1997	AU 3228097 A	1/7/1998
			CA 2258671 A	12/24/1997
			EP 0912455 A	5/6/1999
DE 19731438	A	1/29/1998	BE 1011444 A	9/7/1999
			CA 2211420 A	1/25/1998
			CN 1173428 A	2/18/1998
			FR 2751666 A	1/30/1998
			GB 2315496 A	2/4/1998
			IT T0970572 A	1/26/1998
			LU 90108 A	1/13/1998
			NL 1006500 C	2/23/1999
			NL 1006500 A	1/28/1998
			SE 9702555 A	1/26/1998
			US 5993950 A	11/30/1999
EP 0718250	A	6/26/1996	FR 2728559 A	6/28/1996
			JP 8238710 A	9/17/1996
			US 5935702 A	8/10/1999
EP 0543077	A	5/26/1993	DE 4135701 A	5/13/1993
			DE 59204255 D	12/14/1995
			ES 2079718 T	1/16/1996
			JP 5221692 A	8/31/1993
			US 5279722 A	1/18/1994

For more information regarding this Appendix, see Issue 12/82 of the Official Journal of the European Patent Office.